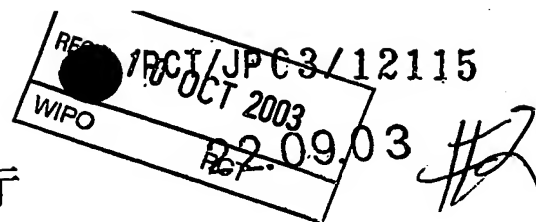


Rec'd PCT/PTG 23 MAR 2005



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/528880

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 4]

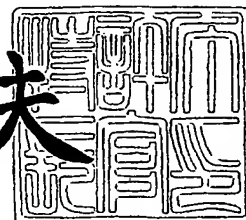
出 願 人 シャープ株式会社
Applicant(s): 第一工業製薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 020925MYP2

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 14/00

【発明の名称】 色素増感型太陽電池

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 古宮 良一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 山中 良亮

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 韓 礼元

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 見立 武仁

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市西京区桂徳大寺町 9 0 - 2 - 2 0 6

【氏名】 石古 恵理子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市香里本通町 1 4 - 1

【氏名】 河野 通之

【特許出願人】

【識別番号】 000005049
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号
【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003506
【住所又は居所】 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地
【氏名又は名称】 第一工業製薬株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059225
【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区備後町 1 丁目 7 番 1 0 号 ニッセイ
備後町ビル 9 階 蔦田内外国特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔦田 璋子
【電話番号】 06-6271-5522

【選任した代理人】

【識別番号】 100076314
【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区備後町 1 丁目 7 番 1 0 号 ニッセイ
備後町ビル 9 階 蔦田内外国特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔦田 正人
【電話番号】 06-6271-5522

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008589
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000608

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物 B とを架橋してなる網目構造体に、溶融塩を含み、

前記電解質を構成する化合物 A 及び化合物 B のうちの少なくとも一種類が分子量 500～100,000 の高分子構造を有し、その高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、色素増感型太陽電池。

【請求項 2】

前記溶融塩が室温より低い融点を有する塩及び／又は室温で液体状態を有する塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】

前記溶融塩が酸化還元対の生成に関与することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

前記溶融塩が、4 級窒素及び／又は 3 級硫黄を含むカチオン構造を有することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 5】

前記溶融塩が、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、スルホニウム

及びその誘導体からなる群から選択された一種類又は二種類以上をカチオンとして有することを特徴とする、請求項 4 に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 6】

前記溶融塩が、アニオンとしてヨウ化物イオンを有することを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型太陽電池に関するものであり、詳しくは特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に溶融塩を含有させた電解質を使用する色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。この色素増感型太陽電池で用いられている光電変換材料からなる半導体層としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。

【0003】

例えば、特許第 2664194 号公報には、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体層の表面に吸着させた金属酸化物半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【0004】

また、特公平 8-15097 号公報には、金属イオンをドーピングした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する色素増感型太陽電池が記載されている。さらに、特開平 7-249790 号公報には、半導体層の表面に分光増感剤のエタノール溶液を加熱還流させることにより得られる光電変換材料用半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【0005】

一般的な電解液を使用した色素増感型太陽電池の作製工程について、図1に基づき説明する。

【0006】

図1は、従来の色素増感型太陽電池の構造を示す模式断面図である。

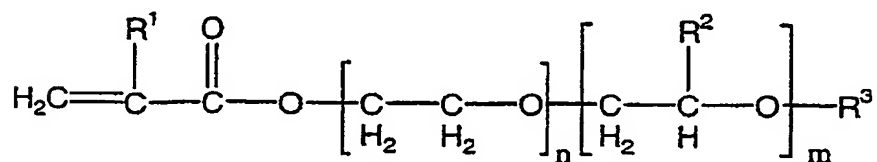
【0007】

まず、透明支持体11の表面に透明導電体膜12を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層13を形成して、この多孔性半導体層13に色素を吸着させる。次に、対極15に白金膜16などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層13と白金膜16とが相対向するように透明支持体11と対極15とを重ね合わせる。さらに、透明支持体11と対極15の側面をエポキシ樹脂17などで封止し、その間に酸化還元対を含む電解液を注入して電解液層14とすることにより、色素増感型太陽電池が作製される。ここで、酸化還元対とは2種類以上の物質を混合することにより生成し、酸化還元反応により電荷の移動を行うものであり、例えばヨウ素とヨウ素化合物を溶媒に溶解させることによって生成するものである。

【0008】

しかしながら、上記のような従来の色素増感型太陽電池では、電解液層14からの液漏れが生じるおそれがあるという問題があり、これを解決するものとして、特開平8-236165号公報、特開平9-27352号公報には、電解液層を固体化した色素増感型太陽電池が開示されている。電解液層の固体化方法としては、次の方法が知られている。まず、一般式(1)；

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基である。 n は1以上の整数であり、 m は0以上の

整数であって、 m/n は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーを、エチレングリコールに溶解して得られたモノマー溶液に、ヨウ素化合物（ヨウ化リチウムなど）を溶解させ、多孔性半導体層に含浸させた後、紫外線もしくは熱により重合させて高分子化合物を製造する。その後、ヨウ素を昇華させることによりドーピングを行うことで固体化された電解液層が形成される。この電解質に用いられる酸化還元対の他の構成物質の例としては、アルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどの4級アンモニウムのヨウ素塩が挙げられている。

【0009】

また、同様の酸化還元対を使用するものとしては、特開2002-63813号公報に、特定構造を有するエーテル化合物と、ネットワーク構造を形成する化合物とから形成されるゲル電解質が開示されている。上記エーテル化合物は低分子量で25℃で液体であることが望ましいとされており、このエーテル化合物と架橋型高分子化合物との配合割合が重量比で100:1～50とされていることから分かるように、ゲル電解質中で溶媒として存在するものである。一方、ネットワーク構造を形成する化合物は、架橋前の分子量が $10^4 \sim 10^7$ であり、水酸基、アミノ基等の反応性基を有するものである。

【0010】

さらに、特開2000-228234号公報には、エチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を骨格とし、水酸基および／またはカルボキシル基を有する高分子がイソシアネート基と反応して得られる生成物を含有するゲル電解質を用いた光電変換素子が開示されている。

【0011】

【特許文献1】

特開平8-236165号公報

【0012】

【特許文献2】

特開平9-27352号公報

【0013】

【特許文献 3】

特開 2002-63813 号公報

【0014】

【特許文献 4】

特開 2000-228234 号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開平 8-236165 号公報および特開平 9-27352 号公報に挙げられた、ポリエーテル系モノマーの架橋体を用いた光電変換素子では、モノマー架橋をラジカル重合で行うため、色素増感型太陽電池に用いるヨウ素が架橋前のモノマーに存在すると重合を阻害するという問題があった。また、重合させたあとにヨウ素を注入しているため、電解質中のヨウ素濃度の定量化が困難であった。

【0016】

また、特開 2002-63813 号のゲル電解質は、低分子量で未架橋のエーテル化合物を溶媒として含むものであり、このエーテル化合物は低沸点溶媒と比較して揮発性は低いものの、伝導度が低いため、使用量が多いとゲル電解質の伝導度が低下するという問題がある。また、ネットワーク構造を形成する化合物には、非常に高分子量のものまで含まれており、例えば実施例に挙げられているポリエーテルは分子量 100 万以上であるが、このように高分子量の材料であると、架橋前の前駆体溶液が TiO_2 等の半導体層に対して行き渡り難く、その表面を均一に被服するのが困難であるという問題がある。

【0017】

さらに、特開 2000-228234 号公報のものは、変換効率が十分ではない。

【0018】

本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、液漏れの問題のない高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池であって、ヨウ素等が架橋前のモノマーに存在していても重合及び架橋反応が進むモノマーを使用することにより

、ゲル電解質組成の制御が容易で、製造の際の作業工程が簡略化され、かつ変換効率に優れた、色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、上記の課題を解決するために、電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、溶融塩を含み、電解質を構成する化合物A及び化合物Bのうちの少なくとも一種類が分子量500～100,000の高分子構造を有し、その高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であるものとする（請求項1）。

【0020】

上記溶融塩は、好ましくは、室温より低い融点を有する塩及び／又は室温で液体状態を有する塩である（請求項2）。

【0021】

溶融塩としては、酸化還元対の生成に関与するものを用いることができる（請求項3）。

【0022】

溶融塩としては、4級窒素及び／又は3級硫黄を含むカチオン構造を有するものを用いることができ（請求項4）、より具体的には、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、スルホニウム及びその誘導体からなる群から選択された一種類又は二種類以上をカチオンとして有するものを用いることができる（請求項5）。また、アニオンとしては、ヨウ化物イオンを有するものを用いることができる（請求項6）。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる、イソシアネート基を有する化合物Aは、一分子中に一つ以上のイソシアネート基を持っている化合物であればよい。具体的には(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、(A1)～(A3)の2量体、3量体などの多量体および変性体であってもよい。

【0024】

また、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例のイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネート基を一つ以上有する分子量500～100,000のプレポリマーなども挙げられる。

【0025】

ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

【0026】

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート

、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

【0027】

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

【0028】

また、活性水素基の例としては、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SH}$ 基、 $-\text{NH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{CONH}_2$ 基、 $-\text{NHCONH}-$ 基、 $-\text{NHCOO}-$ 基、 $\text{Na}^+ [\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)]$ 基、 $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ 基、 $-\text{OOH}$ 基、 $-\text{SiOH}$ 基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 基、 $-\text{PH}_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-\text{OH}$ 基が好ましい。

【0029】

イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上を組み合わせ用いることもできる。

【0030】

一方、化合物Bは、一分子中に一つ以上のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物である。

【0031】

カルボキシル基を有する化合物の具体例としては、ヘキサン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸などのカルボン酸、ヒドロキシル基を有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などのアルコールが挙げられる。

【0032】

化合物Bは、あるいは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を一分子中に一つ以上有する、分子量500～100,000の高分子構造を有する化合物

であってもよい。

【0033】

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、又はポリフォスファゼンから構成されることが好ましい。

【0034】

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

【0035】

化合物Bとしては、これらの化合物より2種類以上組み合わせて用いることもできる。

【0036】

化合物Aと化合物Bとの混合比は、化合物Aと化合物Bの組み合わせによって異なり、また高分子の架橋性や色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

【0037】

本発明で用いる溶融塩とは、溶媒を含まず、イオンのみから構成される液体状態の塩である。溶融塩は、Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178, Electrochemistry. 2002. 2, 130-136、特表平9-507334号公報、特開平8-259543号公報などの文献や公報で公知の、電池や太陽電池などにおいて一般に使用することができるものであればよく、特に限定されないが、室温(25℃)より低い融点を有する塩か、又は室温より高い融点を有していても、他の溶融塩や溶融

塩以外の電解質塩と溶解させることにより室温で液体状態を有する塩であることが好ましい。溶融塩の構造の例としては、以下のものが挙げられる。

【0038】

溶融塩のカチオンとしては、アンモニウム、イミダゾリウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、ピラゾリウム、イソオキサゾリウム、チアジアゾリウム、オキサジアゾリウム、トリアゾリウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、トリアジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、カルバゾリウム、インドリウムおよびその誘導体が好ましく、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、スルホニウムが特に好ましい。

【0039】

アニオンとしては、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- などの金属塩化物、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ などのフッ素含有物、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}^-$ などの非フッ素含有物、ヨウ素、臭素などのハロゲン化物が好ましく、ヨウ化物イオンが特に好ましい。

【0040】

これら溶融塩の添加量は電解質の重量に対して50%以上が望ましい。

【0041】

溶融塩は、各種文献や公報で公知の方法により合成することができる。4級アンモニウム塩を例に挙げると、第一段階として3級アミンにアルキル化剤としてアルキルハライドを用いてアミンの4級化を行い、第二段階としてハライドアニオンから目的のアニオンへイオン交換反応を行う方法を用いることができる。あるいは、3級アミンを目的のアニオンを有する酸と反応させて一段階で目的の化合物を得る方法等がある。

【0042】

本発明においては、上記化合物Aと化合物Bとが架橋してなる網目構造体と、この網目体構造に含有される溶融塩とから電解質が構成される。但し、溶融塩は酸化還元対の生成に関与する場合と酸化還元対の生成には関与しない場合とがあるので、関与しない場合は、酸化還元対を構成するものとして上記溶融塩以外の

電解質塩をさらに含有させる。しかし、関与する場合でも、熔融塩以外の電解質塩をさらに含有させてもよい。

【0043】

酸化還元対として網目構造体に含有する熔融塩以外の電解質塩としては、これも一般に電池や太陽電池などにおいて使用されている電解質塩が特に限定なく使用可能であるが、好ましい例としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせ、フェロシアンとフェリシアン、フマル酸とコハク酸、キノンとヒドロキノン、ルテニウム(II)イオンとルテニウム(III)イオン、銅(II)イオンと銅(III)イオン、マンガン酸と過マンガン酸の各組み合わせが挙げられ、特に金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

【0044】

これら熔融塩以外の電解質塩を使用する場合のその濃度は、熔融塩または溶媒中で通常0.005～5モル/リットルの範囲であり、中でも、0.1モル～2.5モル/リットルの範囲が好ましい。

【0045】

本発明においては、化合物A、化合物B、熔融塩及びその他の塩等からなるモノマー溶液が、酸化チタン等の多孔性半導体に、より浸透し易くなるように、希釈剤として溶媒を用いてもよい。溶媒の例としては、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3ジオキソラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、3-メチルオキサゾリジン-2-オンが挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても2種類以上を用いてもよい。これらの溶媒を用いる場合の使用量は電解質の重量に対して50%以下が好ましい。

【0046】

太陽電池では、多孔性半導体中に、十分に電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。このため、化合物A、化合物B、熔融塩、その他の塩の混合溶液、又はこれらにさらに希釈溶媒を加えた混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることが好ましい。このときの化合物A、化合物B、熔融塩、その他の塩及び希釈溶媒の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどにより、その順序などを適宜選択できる。

【0047】

架橋方法は特に限定されないが、主として熱架橋法が適用される。架橋条件は化合物Aと化合物Bの種類および組み合わせ、または触媒の使用、不使用によって異なるのでそれぞれの系に適した条件を適宜選択すればよいが、架橋温度は0℃から170℃の範囲が好ましく、0℃から90℃の範囲が最も好ましい。

【0048】

架橋の際には、触媒を用いてもよい。使用可能な触媒としては、一般的にポリウレタンフォームを作製する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒として、スタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなど、アミン触媒として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、N, N, N', N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミンなどが挙げられる。

【0049】

触媒の添加量は、化合物A、化合物B、熔融塩等の塩、及び必要に応じて用いられる希釈溶媒の混合溶液に対して0.001～5wt%の範囲が好ましい。

【0050】

多孔性半導体層を構成する多孔性半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの多孔性半導体は、2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から

酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

【0051】

多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体が好ましい。

【0052】

膜状の多孔性半導体を形成する場合の好ましい基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。

【0053】

膜状の多孔性半導体を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

【0054】

具体的には、（1）基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、（2）基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を成膜する方法、（3）原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルーゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および（4）電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

【0055】

多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、0.5～20 μm 程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には10～200 m^2/g 程度が好ましい。

【0056】

上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば1 nm～500 nm程度の平均粒径を有する単一または化合物半導体の粒

子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

【0057】

上述の多孔性半導体の乾燥および焼成は、使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行ってもよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

【0058】

電極として使用することができる透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えばITO（インジウム－錫酸化物）、 SnO_2 などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。

【0059】

多孔性半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0060】

ここで使用することができる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

【0061】

インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電体との間の電子移動を容易にする電気的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色

素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサテン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ベリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

【0062】

色素を溶解するために用いる溶媒としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0063】

溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類は適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためにはある程度高濃度である方が好ましい。例えば 5×10^{-5} モル／リットル以上の濃度が好ましい。

【0064】

色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。なお、吸着を効果的に行うには加熱下にて浸漬を行えばよい。

【0065】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0066】

[実施例 1]

色素増感型太陽電池の作製方法について図 2 を用いて説明する。図 2 (a) ～ (c) は作製手順を追った色素増感型太陽電池の断面図の断面図である。図 2 において、符号 1 は透明基板、符号 2 は透明導電膜、符号 3 は多孔性半導体層とし

ての酸化チタン膜、符号4はセパレーター、符号5は白金膜、符号6は導電性基板、符号7はゲル電解質層をそれぞれ示す。

【0067】

ガラスからなる透明基板1上に SnO_2 からなる透明導電膜2を真空蒸着により形成し、この透明導電膜2上に、以下の方法で酸化チタン膜3を形成した。

【0068】

酸化チタン膜3を形成するための酸化チタン懸濁液は、市販の酸化チタン懸濁液 (Solaronix社製、商品名Ti-Nanoxide D) を使用した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレード法を用いて $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚、 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 程度の面積で、透明導電膜2側に塗布し、 80°C で30分間予備乾燥した後、 500°C で40分間空气中で焼成した。その結果、膜厚が $7\text{ }\mu\text{m}$ 程度の酸化チタン膜3が得られた。

【0069】

次にルテニウム色素 (小島化学株式会社製、商品名: ルテニウム錯体) を無水エタノールに濃度 4×10^{-4} モル/リットルで溶解させ、吸着用色素溶液を調製した。この吸着用色素溶液と、上記により得られた酸化チタン膜3と透明導電膜2とを具備した透明基板1とを容器に入れ、1分間煮沸を行った後、10分間放置することにより、酸化チタン膜3に色素を吸着させた。その後、無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約20分間乾燥させた。

【0070】

溶融塩1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル/プロピレンカーボネート=2/8 (容積比) とを重量比9:1で混合した溶液に、ヨウ素を添加して0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液111gに、化合物Aとして下記合成法方法1により合成した化合物11.3g、化合物Bとしてポリエステルポリオール (東邦理化学(株) 製、商品名: ファントール) 1gを溶解させ、さらに触媒として1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンのプロピレングリコール30重量%溶液0.02gを加えてモノマー溶液を調製した。

【0071】

(合成方法 1)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 5,950 g とプロピレンオキサイド 3,970 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 10,000 の三官能性エチレンオキシド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 5.3 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で3時間反応を行い、分子量 10,520 の化合物を得た。

【0072】

上記により得られたモノマー溶液を以下の手順で酸化チタン膜 3 に含浸させた。

【0073】

(1) 真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜 2 を具備した透明基板 1 上の酸化チタン膜 3 を入れ、ロータリーポンプで約 10 分間真空引きする。(2) 真空容器内を真空状態に保ちながらモノマー溶液をシャーレ内に注入し、約 10 分間浸漬させ、酸化チタン膜 3 中にモノマー溶液を十分にしみ込ませる。(3) 図 2 (c) に示すようにポリイミド製のセパレーター 4、白金膜 5 を具備した導電性基板 6 を設置し、治具にて固定する。その後、約 90℃で 60 分間加熱することにより熱重合させ、ゲル電解質層 7 を作製する。

【0074】

上述した方法で作製したゲル電解質層 7 を含む色素増感型太陽電池は、液体からなる電解質を含有する太陽電池と同等な変換効率を有している。具体的には短絡電流が 12.5 [mA/cm²]、開放電圧が 0.73 [V]、フィルファクターが 0.65、変換効率が 5.9 [%] (測定条件: AM-1.5) の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

【0075】

以下の実施例 2～15 では、化合物 A、化合物 B、溶融塩、その他の塩、溶媒等を変えてゲル電解質層 7 を作製し、その他の工程および構成材料については実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。結

果を表1に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

【0076】

[実施例2]

熔融塩1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート=2/2/6(容積比)とを重量比6/4で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度0.05M/ヨウ化リチウム濃度0.1Mの溶液とした。この溶液42gに、化合物Aとしてトリレンジイソシアネート(分子量174)0.35g、化合物Bとして下記合成方法2により合成した化合物5g及び下記合成方法3により合成した化合物5gを溶解させ、さらに触媒として1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンのプロピレングリコール30重量%溶液0.01gを加えてモノマー溶液を調製した。

【0077】

(合成方法2)

反応容器中でグリセリン92gを出発物質として、プロピレンオキサイド1910gの付加反応を行い、分子量2,000の三官能プロピレンオキサイド重合体を得た。

【0078】

(合成方法3)

反応容器中でエチレングリコール62gを出発物質として、エチレンオキサイド6,960gとプロピレンオキサイド2,990gの付加反応を行い、分子量10,000の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。

【0079】

[実施例3]

熔融塩1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド/1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート=1/1(重量比)にヨウ素を添加して0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液342gに、化合物Aとしてト

リレンジイソシアネート 8 g、化合物 B として下記合成方法 4 により合成した化合物 9 g 及び下記合成方法 5 により合成した化合物 1 g を溶解させ、触媒として 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン 0. 07 g を加えてモノマー溶液を調製した。

【0080】

(合成方法 4)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質として、エチレンオキサイド 138 重量部の付加反応を行い、分子量 200 のポリエチレングリコールを得た。

【0081】

(合成方法 5)

反応容器中でビニルピロリドン 60 g および水 138 g を混合し、25℃で 1 wt % 硫酸銅 0. 003 g、28 wt % アンモニア水 0. 3 g 及び 30 wt % 過酸化水素水 1. 4 g を添加して重合を行い、これを脱水して、K 値 30 のポリビニルピロリドンを得た。

【0082】

[実施例 4]

熔融塩 1, 2-ジメチル-4-フルオロピラゾリウムテトラフルオロボレート / 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 と希釈溶媒 アセトニトリル / プロピレンカーボネート = 2 / 8 (容積比) とを重量比 6 / 4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0. 05 M / ヨウ化リチウム濃度 0. 1 M の溶液とした。この溶液 30 g に、化合物 A としてイソホロンジイソシアネート (分子量 222) 0. 03 g、化合物 B として下記合成方法 6 により合成した化合物 10 g を溶解させ、さらに触媒として N-メチルモルホリン 0. 01 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

【0083】

(合成方法 6)

ヘキサクロシクロトリフォスファゼン 250 重量部の開環重合によって得られるポリジクロロフォスファゼンと、分子量 230 のポリエチレングリコール 8

60重量部のナトリウム塩との縮合重合によって、分子量95,000のポリフォスファゼンポリオールを得た。

【0084】

[実施例5]

熔融塩3-ブチルー4-メチルチアゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/ジメチルスルホキシド/プロピレンカーボネート=1/5/4(容積比)とを重量比55:45で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度0.05M/ヨウ化リチウム濃度0.1Mの溶液とした。この溶液48gに、化合物Aとしてトリレンジイソシアネート2g、化合物Bとしてシリコーン(チッソ(株)製、商品名:変性シリコーンオイルFM-4411、分子量1000)10gを溶解させ、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート0.01gを加えてモノマー溶液を調製した。

【0085】

[実施例6]

熔融塩トリメチルプロピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホニルイミドと希釈溶媒アセトニトリル/3-メチルオキサゾリジン-2-オン=9/1(容積比)とを重量比8/2で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度0.05M/ヨウ化リチウム濃度0.1Mの溶液とした。この溶液33gに、化合物Aとして下記合成方法7により得られた化合物6g、化合物Bとしてポリエーテル変性ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名:プラクセルCD-221、分子量2000)5gを溶解させ、さらに触媒としてテトラメチルブタンジアミン0.01gを添加して、モノマー溶液を調製した。

【0086】

(合成方法7)

反応容器中にポリテトラメチレングリコール(三菱化成工業株式会社製、商品名:PTMG2000)100重量部に対して、トリレンジイソシアネート18重量部と触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05重量部を加え、80℃で反応を行い、分子量2,350の化合物を得た。

【0087】

[実施例7]

溶融塩 1-エチルカルバゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/ジメチルスルホキシド/プロピレンカーボネート=1/5/4 (容積比) とを重量比 6:4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 606 g に、化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.6 g、化合物 B としてポリカプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: プラクセル L230 AL、分子量 3000) 10 g を溶解させ、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した

[実施例8]

溶融塩 1-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/プロピレンカーボネート=2/8 (容積比) とを重量比 9/1 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.03 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 709 g に、化合物 A として下記合成方法 8 により合成した化合物 36.8 g、化合物 B として上記合成方法 2 により合成した化合物 0.5 g を溶解させ、さらに触媒として 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン 0.15 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

【0088】

(合成方法8)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質としてエチレンオキサイド 78,000 重量部とプロピレンオキサイド 19,600 重量部の付加反応を行い、分子量 97,700 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 重量部にヘキサメチレンジイソシアネート 0.4 重量部、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 重量部、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 重量部を加えて、80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して分子量 98,000 の化合物を得た。

【0089】

[実施例 9]

溶融塩 1-エチル-2-フェニルインドリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/プロピレンカーボネート=2/8 (容積比) とを重量比 85/15 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 34 g に、化合物 A として下記合成方法 9 により合成した化合物 13.6 g、化合物 B として上記合成方法 4 により得られた化合物 0.3 g 及び下記合成方法 10 により得られた化合物 0.7 g を溶解させ、さらに触媒として 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタンのプロピレングリコール 30 重量% 溶液 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した。

【0090】

(合成方法 9)

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,570 g とを仕込み、130℃ で 10 時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 7,960 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて 80℃ で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

【0091】

(合成方法 10)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,590 g とを仕込み、130℃ で 8 時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 8,000 の三官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.1 g とをアルカリ触媒下で 60℃ で反応させ、アルコール化したのち、硫酸処理を行い、分子量 8,140 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

【0092】

[実施例10]

熔融塩 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド/2-エチル-3-ペンチル-4-イソプロピルオキサゾリウムヘキサフルオロフォスフェート=8/2 (重量比) にヨウ素を添加して 0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液 46g に、化合物Aとして下記合成方法11により合成した化合物 (分子量 882) 1.6g、化合物Bとして下記合成方法12により合成された化合物 10g を溶解させ、さらに触媒として 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン 0.01g を加えて、モノマー溶液を調製した。

【0093】

(合成方法11)

反応容器中でポリエステルポリオール (東邦理化学株式会社製、商品名: ファンツール PL-2010) 53.4g とトリレンジイソシアネート 34.8g とを混合し、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05g を加えて 80℃ で反応を行い、化合物を得た。

【0094】

(合成方法12)

反応容器中に出発物質としてのジエチレングリコール 106g、触媒としての水酸化カリウム 24g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 2,940g とプロピレンオキサイド 1,980g とを仕込み、130℃ で 8 時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 4,980 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100g とクロロ酢酸メチルエステル 4.5g とをアルカリ触媒下で 60℃ で反応させ、アルコール化したのち、硫酸処理を行い、分子量 5,000 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90g を得た。

【0095】

[実施例11]

熔融塩 トリエチルスルホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド/1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド=1/1 (重量比) にヨウ

素を添加して0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液48gに、化合物Aとして上記合成方法11により合成された化合物2g、化合物Bとしてカルボキシル基変性ポリシロキサン（信越化学工業（株）製、商品名：X-22-162C、分子量4600）10gを溶解させ、さらに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.01gを加えて、モノマー溶液を調製した。

【0096】

[実施例12]

溶融塩1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比7／3で混合した溶液にヨウ素を添加して0.05Mヨウ素溶液とした。この溶液43gに、化合物Aとして下記合成方法13により合成した化合物10g、化合物Bとしてポリエステルポリオール（東邦理化学（株）製、商品名：ファントールPL-180）6.2g及び上記合成方法2により合成した化合物2gを溶解させ、さらに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.01gを加えて、モノマー溶液を調製した。

【0097】

（合成方法13）

反応容器中でポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルL205AL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

【0098】

[実施例13]

溶融塩テトラプロピルアンモニウムアイオダイド／トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロスルホニルイミド＝1／1と、希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比9／1で混合した溶液に、ヨウ素を添加して0.05Mヨウ素溶液とした。この溶液54gに、化合物Aとして下記合成方法14により合成した化合物（分子量848）10g、化合物Bとしてポリエステルポリオール（東邦理化学（株）製、商品名：ファントール

PL-180) 6.2 g 及び上記合成方法 2 により合成した化合物 2 g を溶解させ、さらに触媒として 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン 0.01 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

【0099】

(合成方法 14)

反応容器中でポリカーボネートジオール (ダイセル化学工業株式会社製、商品名: プラクセル CD205PL) 50 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、70℃で反応を行い、化合物を得た。

【0100】

[実施例 14]

溶融塩 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル/ジメチルスルホキシド/プロピレンカーボネート=1/5/4 (容積比) とを重量比 7:3 で混合した溶液に、ヨウ素を添加して 0.05 M ヨウ素溶液とした。この溶液 126 g に、化合物 A として下記合成方法 15 により合成した化合物 13.5 g、化合物 B として上記合成方法 4 により合成された化合物 0.5 g を溶解し、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート 0.03 g を加えてモノマー溶液を調製した。

【0101】

(合成方法 15)

ヘキサクロロシクロトリフォスファゼン 3, 480 g の開環重合によって得られるポリジクロロフォスファゼンと、分子量 200 のポリエチレングリコール 120 g のナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール 1080 g のナトリウム塩との縮合反応によって、分子量 13, 350 のポリフォスファゼンポリオールを得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 0.8 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトンを除き、分子量 13, 450 の化合物を得た。

【0102】

[実施例 15]

熔融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド/1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート=1/1 (重量比) にヨウ素を添加して 0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液 90 g に、化合物 A としてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート (日本ポリウレタン工業 (株) 製、商品名: コロネート L) 8 g、化合物 B として上記合成方法 4 により合成された化合物 2 g を溶解させ、さらに触媒として 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン 0.02 g を加えてモノマー溶液を調製した。

【0103】

【表 1】

	変換効率 (%)
実施例 1	5.9
実施例 2	7.1
実施例 3	4.9
実施例 4	6.9
実施例 5	6.2
実施例 6	7.0
実施例 7	6.8
実施例 8	5.8
実施例 9	5.3
実施例 10	4.2
実施例 11	4.4
実施例 12	6.4
実施例 13	5.1
実施例 14	7.2
実施例 15	4.7

【0104】

【発明の効果】

本発明によれば、酸化還元性の電解質が三次元ネットワーク構造に保持されるため、従来の湿式型色素増感型太陽電池の問題点である電解液の漏洩が改善され、これにより安全性と性能の長期安定性も向上する。また、製造作業工程を簡略化することができ、電解質組成の制御も容易となる。特に、揮発性のある有機溶媒ではなく、揮発性のない熔融塩を用いているため、有機溶媒だけを用いている場合よりも揮発性がかなり抑制され、長期安定性はより向上する。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

従来の色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す断面概略図である。

【図 2】

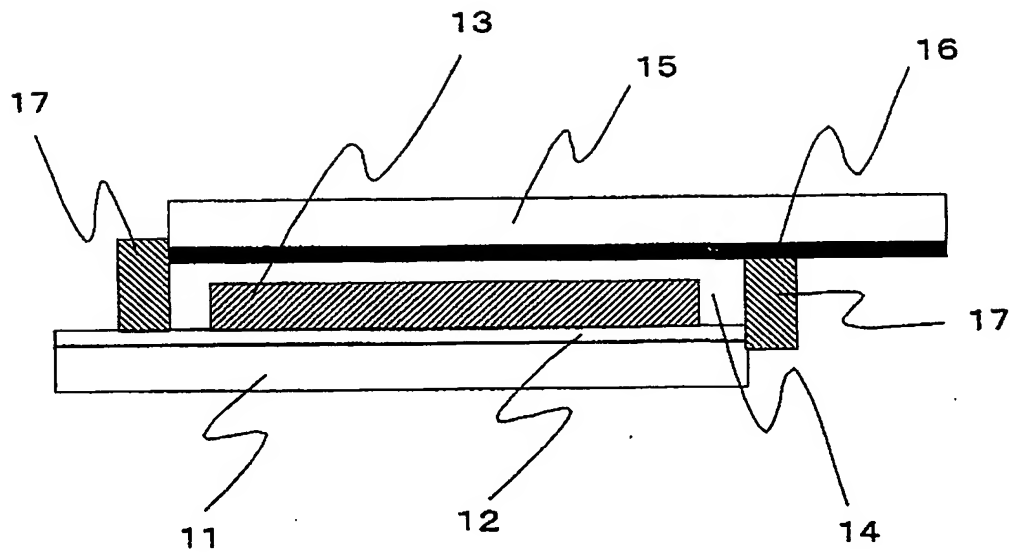
本発明における高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池の、作製手順を追った断面概略図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 多孔性半導体層（酸化チタン膜）
- 4 セパレーター
- 5 白金膜
- 6 導電性基板
- 7 ゲル電解質層
- 11 透明支持体
- 12 透明導電体膜
- 13 多孔性半導体層
- 14 電解液層
- 15 対極
- 16 白金膜
- 17 エポキシ樹脂

【書類名】 図面

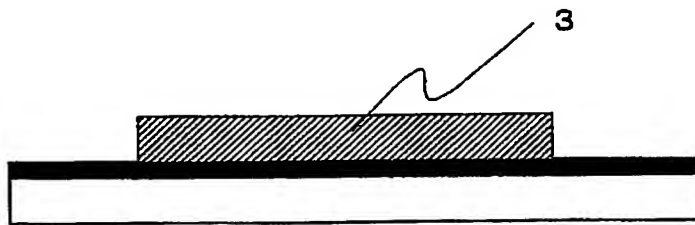
【図 1】



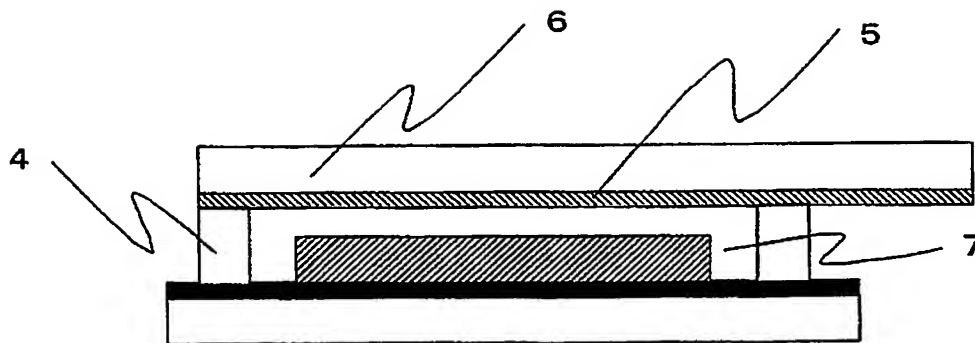
【図 2】



(a)



(b)



(c)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 揮発性のない熔融塩を用いることで安全性と性能の長期安定性の改善された高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池であって、ゲル電解質組成の制御が容易で、製造の際の作業工程が簡略化され、かつ変換効率に優れた、色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池において、電解質として、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、熔融塩を含み、化合物A及び化合物Bの少なくとも一種類が分子量500～100,000の高分子構造を有し、その高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であるものを用いる。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 2 - 2 7 9 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名

シャープ株式会社

特願 2002-279884

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000003506]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

氏 名

第一工業製薬株式会社